

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-134169

(P2002-134169A)

(43) 公開日 平成14年5月10日 (2002.5.10)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 1 M 10/40

識別記号

FI

H 0 1 M 10/40

テマコード\* (参考)

A 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 11 OL (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2000-331191 (P2000-331191)

(22) 出願日 平成12年10月30日 (2000.10.30)

(71) 出願人 000004260

株式会社デンソー

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

(71) 出願人 000000387

旭電化工業株式会社

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号

(72) 発明者 山田 学

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会

社デンソー内

(74) 代理人 100076532

弁理士 羽島 修

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液及び該電解液を用いた非水電解液二次電池

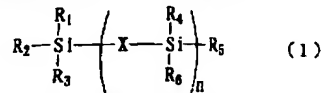
(57) 【要約】

【課題】 充放電の繰り返し時に電気容量や内部抵抗の変化率が小さく、かつ低温時の内部抵抗増加が小さいため、高い電気容量を維持するというサイクル特性及び低温特性に優れた非水電解液及び該電解液を用いた非水電\*

\* 解液二次電池を提供する。

【解決手段】 電解質塩を有機溶媒に溶解した電解液において、下記一般式(1)で表される不飽和結合を有するケイ素化合物を含有させる。

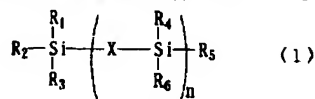
【化1】



(式中、 $R_1 \sim R_6$  はアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルケニルオキシ基、アルキニル基、アルキニルオキシ基、アリール基又はアリールオキシ基を示し、これらの基は鎖中にエーテル結合を有していても良い。 $n$  は0~5を示し、 $n$  が1~5の時、 $X$  は直接結合、酸素原子、アルキレン基、アルキレンジオキシ基、アルケニレン基、アルケニレンジオキシ基、アルキニレン基、アルキニレンジオキシ基、アリーレン基又はアリーレンジオキシ基を示す。但し、 $R_1 \sim R_6$  および $X$  の少なくとも1つは不飽和結合含有基を示す)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解質塩を有機溶媒に溶解した電解液において、下記一般式(1)で表される不飽和結合を有す\*



(式中、 $R_1 \sim R_6$ はアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルケニルオキシ基、アルキニル基、アルキニルオキシ基、アリール基又はアリールオキシ基を示し、これらの基は鎖中にエーテル結合を有していても良い。 $n$ は0~5を示し、 $n$ が1~5の時、 $X$ は直接結合、酸素原子、アルキレン基、アルキレンジオキシ基、アルケニレン基、アルケニレンジオキシ基、アルキニレン基、アルキニレンジオキシ基、アリーレン基又はアリーレンジオキシ基を示す。但し、 $R_1 \sim R_6$ および $X$ の少なくとも1つは不飽和結合含有基を示す)

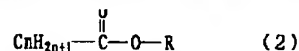
【請求項2】 上記一般式(1)において、 $n$ が1であるケイ素化合物を含有する請求項1記載の非水電解液。

【請求項3】 上記一般式(1)において、 $R_1 \sim R_6$ の少なくとも一つがビニル基であるケイ素化合物を含有する請求項1又は2記載の非水電解液。

【請求項4】 上記一般式(1)において、 $X$ が酸素原子であるケイ素化合物を含有する請求項1~3のいずれかに記載の非水電解液。

【請求項5】 上記一般式(1)において、 $X$ がエチニレン基であるケイ素化合物を含有する請求項1~3のいずれかに記載の非水電解液。

【請求項6】 上記有機溶媒が、カーボネート類、ラク\*



(式中、 $R$ は炭素数1~4のアルキル基を示し、 $n$ は0、1又は2を示す)

【請求項9】 上記電解質塩が、リチウムイオンとPF<sub>6</sub>、BF<sub>4</sub>、ClO<sub>4</sub>及びAsF<sub>6</sub>の中から選ばれたアニオンとから構成される無機塩並びにリチウムイオンとSO<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>、N(CF<sub>3</sub>、SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、C(CF<sub>3</sub>、SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、及びこれらの誘導体の中から構成される有機塩の群より選ばれる少なくとも1種又は2種以上の塩との組み合わせからなる請求項1~8のいずれかに記載の非水電解液。

【請求項10】 上記一般式(1)で表される不飽和結合を有するケイ素化合物を0.05~5体積%含有する請求項1~9のいずれかに記載の非水電解液。

【請求項11】 電解液として請求項1~10のいずれかに記載の非水電解液を含む非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、不飽和結合を有するケイ素化合物を含有する非水電解液及び該電解液を用いた非水電解液二次電池に関するものであり、詳しくはケイ素化合物を電解液に用いることで充放電の繰り返し時に電気容量や内部抵抗の変化率が小さく、かつ低温時の内部抵抗増加が小さいため、高い電気容量を維持し得

\*るケイ素化合物を含有することを特徴とする非水電解液。

【化1】

※トン類、エーテル類、スルホラン類及びジオキソラン類からなる非水溶媒の群から選ばれた一種以上を含む請求項1~5のいずれかに記載の非水電解液。

【請求項7】 上記電解液が環状カーボネート化合物と鎖状カーボネート化合物とをそれぞれ少なくとも1種以上含有している請求項1~6のいずれかに記載の非水電解液。

【請求項8】 下記一般式(2)で表されるカルボン酸エステル化合物をさらに配合する請求項7記載の非水電解液。

【化2】

というサイクル特性及び低温特性に優れた非水電解液及び該電解液を用いた非水電解液二次電池に関するものである。

【0002】

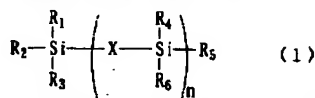
【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年の携帯用パソコン、ハンディビデオカメラ等の携帯電子機器の普及に伴い、高電圧、高エネルギー密度を有する非水電解液二次電池が電源として広く用いられるようになった。また、環境問題から電池自動車や電力を動力の一部に利用したハイブリッド車の実用化が行われている。

【0003】しかし、非水電解液二次電池は、低温時あるいは充放電を繰り返すことで電気容量の低下や内部抵抗の上昇を示し、安定した電力供給源としての信頼性が不足していた。

【0004】非水電解液二次電池の安定性や電気特性の向上のために種々の添加剤が提案されている。例えば、特開平10-326611号公報には、有機溶媒系電解質における有機溶媒にケイ酸テトラメチルを使用することが提案されている。しかし、この添加剤はサイクル特性は向上するものの、容量が低下する欠点があった。また、特開平10-55822号公報には、難燃性有機溶

媒としてオクチルトリエトキシシラン等のシラン化合物を使用することで難燃性を有する電解液が提案されている。しかし、この添加剤は難燃性は向上されるものの、電気特性については十分に満足のいくものではなかった。さらに、特開平11-16602号公報には、Si-N結合を有する有機ケイ素化合物を添加した電解液が提案されている。しかし、この添加剤は水の混入に基づくハロゲン酸の発生を防止し、電池の劣化をある程度防ぐことができるが、サイクルを繰り返すことによる電気特性については十分に満足いくものではなかった。

【0005】従って、本発明の目的は、充放電の繰り返し時に電気容量や内部抵抗の変化率が小さく、かつ低温時の内部抵抗増加が小さいため、高い電気容量を維持するというサイクル特性及び低温特性に優れた非水電解液及び該電解液を用いた非水電解液二次電池を提供するこ\*



(式中、 $R_1 \sim R_6$ はアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルケニルオキシ基、アルキニル基、アルキニルオキシ基、アリール基又はアリールオキシ基を示し、これらの基は鎖中にエーテル結合を有していても良い。 $n$ は0~5を示し、 $n$ が1~5の時、 $X$ は直接結合、酸素原子、アルキレン基、アルキレンジオキシ基、アルケニレン基、アルケニレンジオキシ基、アルキニレン基、アルキニレンジオキシ基、アリーレン基又はアリーレンジオキシ基を示す。但し、 $R_1 \sim R_6$ および $X$ の少なくとも1つは不飽和結合含有基を示す)

【0009】

【発明の実施の形態】以下に本発明の非水電解液及び該電解液を用いた非水電解液二次電池について詳述する。

【0010】上記一般式(1)において、 $R_1 \sim R_6$ で表されるアルキル基及びアルコキシ基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、イソオクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル等の炭素原子数1~12のアルキル基又はこれらの基から誘導されるアルコキシ基が挙げられる。アルケニル基及びアルケニルオキシ基としては、ビニル、アリル、1-プロペニル、イソプロペニル、2-ブテニル、1,3-ブタジエニル、2-ペンテニル、2-オクテニル等の炭素原子数2~8のアルケニル基又はこれらの基から誘導されるアルケニルオキシ基が挙げられる。アルキニル基及びアルキニルオキシ基としては、エチニル、2-プロピニル、1,1-ジメチル-2-プロピニル等の炭素原子数2~8のアルキニル基又はこれらの基から誘導されるアルキニルオキシ基が挙げられる。アリール基及びアリールオキシ基としては、フェニル、トリル、キシリル、第三ブチルフェニル等の炭素原子数6~12のアリール基又はこれらの基から誘導されるアリールオキシ基が挙げられる。

【0011】また、上記一般式(1)において、 $X$ で表

\*とにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、かかる現状に鑑み種々の検討を重ねた結果、少なくとも1つの不飽和結合を含有する不飽和結合を有するケイ素化合物を電解液に添加することで、サイクル特性及び低温特性に優れた非水電解液が得られるとの知見を得た。

【0007】本発明は、上記知見に基づきなされたもので、電解質塩を有機溶媒に溶解した電解液において、下記一般式(1)で表される不飽和結合を有するケイ素化合物を含有することを特徴とする非水電解液及び該電解液を用いた非水電解液二次電池を提供するものである。

【0008】

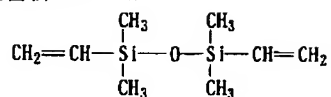
【化3】

されるアルキレン基及びアルキレンジオキシ基としては、メチレン、エチレン、トリメチレン、2,2-ジメチルトリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン等の炭素原子数1~8のアルキレン基又はこれらの基から誘導されるアルキレンジオキシ基が挙げられる。アルケニレン基及びアルケニレンジオキシ基としては、ビニレン、プロペニレン、イソプロペニレン、ブテニレン、ペンテニレン等の炭素原子数2~8のアルケニレン基又はこれらの基から誘導されるアルケニレンジオキシ基が挙げられる。アルキニレン基及びアルキニレンジオキシ基としては、エチニレン、プロピニレン、ブチニレン、ペンチニレン、1,1,4,4-テトラメチルブテニレン等の炭素原子数2~8のアルキニレン基又はアルキニレンジオキシ基が挙げられる。アリーレン基及びアリーレンジオキシ基としては、フェニレン、メチルフェニレン、ジメチルフェニレン、第三ブチルフェニレン等の炭素原子数6~12のアリーレン基又はこれらの基から誘導されるアリーレンジオキシ基が挙げられる。

【0012】上記一般式(1)で表される不飽和結合を有するケイ素化合物としては、より具体的には、以下の化合物No. 1~No. 26等が挙げられる。但し、本発明で用いられる上記ケイ素化合物は、以下の例示により何ら制限されるものではない。

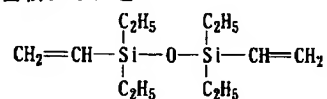
【0013】

【化4】化合物No. 1



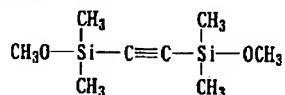
【0014】

【化5】化合物No. 2



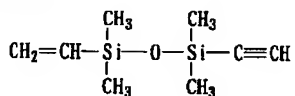
【0015】

【化6】化合物No. 3



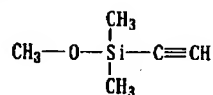
【0016】

【化7】化合物No. 4



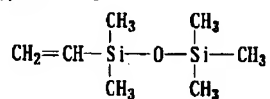
【0017】

【化8】化合物No. 5



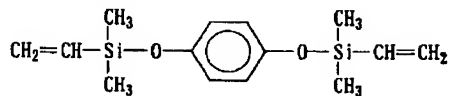
【0018】

【化9】化合物No. 6



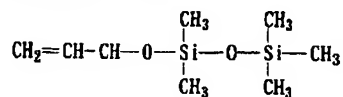
【0019】

【化10】化合物No. 7



【0020】

【化11】化合物No. 8



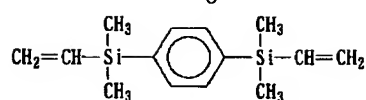
【0021】

【化12】化合物No. 9

(4)

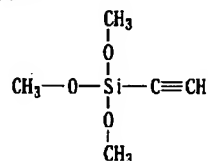
特開2002-134169

6



【0022】

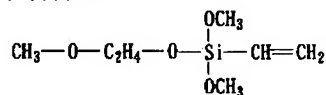
【化13】化合物No. 10



10

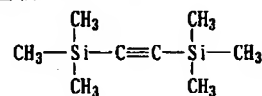
【0023】

【化14】化合物No. 11



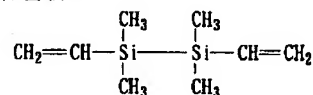
【0024】

20 【化15】化合物No. 12



【0025】

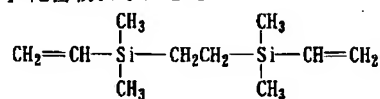
【化16】化合物No. 13



30

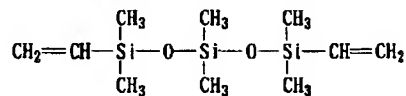
【0026】

【化17】化合物No. 14



【0027】

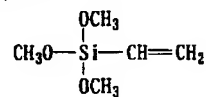
【化18】化合物No. 15



40

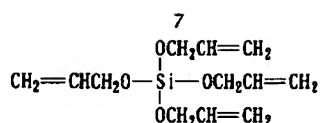
【0028】

【化19】化合物No. 16



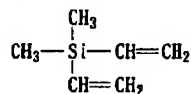
【0029】

50 【化20】化合物No. 17



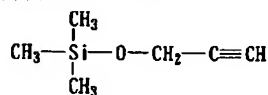
【0030】

【化21】化合物No. 18



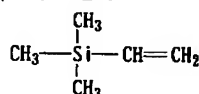
【0031】

【化22】化合物No. 19



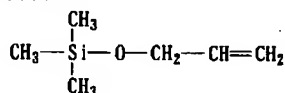
【0032】

【化23】化合物No. 20



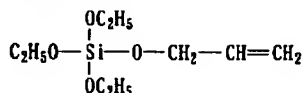
【0033】

【化24】化合物No. 21



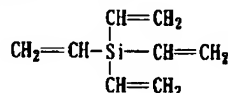
【0034】

【化25】化合物No. 22



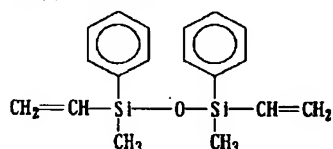
【0035】

【化26】化合物No. 23



【0036】

【化27】化合物No. 24

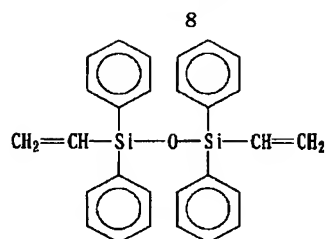


【0037】

【化28】化合物No. 25

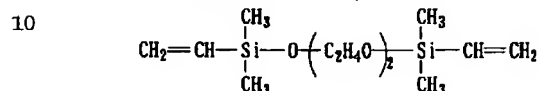
(5)

特開2002-134169



【0038】

【化29】化合物No. 26



10

【0039】上記の不飽和結合を有するケイ素化合物は既知の化合物であり、その合成方法は、特に限定されるものではないが、例えば水素含有ケイ素化合物と水酸基含有ケイ素化合物の脱水素カップリング反応により上記化合物No. 1が得られる。

【0040】上記ケイ素化合物は、自己重合し易い化合物であり、サイクル初期に、電極界面において重合反応することにより、安定な被膜を形成し、サイクルに伴う界面抵抗の増加を抑制することができると考えられる。また、この効果を発現するためには、0.05～5体積%以下の添加量で上記ケイ素化合物を含有させることが望ましく、0.1～3体積%がより望ましい。0.05体積%未満ではその効果がほとんど認められず、また、5体積%を超えて含有させても効果はそれ以上発現しなくなるので無駄であるばかりでなく、却って電解液の特性に悪影響を及ぼすことがあるので好ましくない。

【0041】本発明に係る上記ケイ素化合物は、通常非水電解液として用いられている1種又は2種以上の非水溶媒と組み合わされて非水電解液として用いられる。このような非水溶媒としては、特に、鎖状カーボネート化合物と環状カーボネート化合物との組み合わせが好ましく、この組み合わせを用いることでサイクル特性に優れるばかりでなく、電解液の粘度、得られる電池の電気容量、出力等のバランスのとれた非水電解液が提供できる。

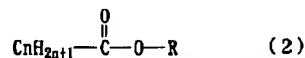
【0042】本発明の非水電解液に用いられる非水溶媒の例を以下に列挙する。しかしながら、本発明に用いられる非水溶媒は、以下の例示によって限定されるものではない。

【0043】環状カーボネート化合物、環状エステル化合物、スルホン又はスルホキシド化合物、アミド化合物は、比誘電率が高いため、電解液の誘電率を上げる役割を果たしており、具体的には、環状カーボネート化合物としては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ビニレンカーボネート、ブチレンカーボネート等が挙げられ、環状エステル化合物としては、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン等が

50

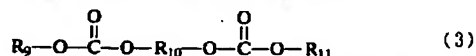
挙げられ、スルホン又はスルホキシド化合物としては、スルホラン、スルホレン、テトラメチルスルホラン、ジフェニルスルホン、ジメチルスルホン、ジメチルスルホキシド等が挙げられ、アמיד化合物としては、N-メチルピロリドン、ジメチルフォルムアミド、ジメチルアセトアミド等が挙げられる。

【0044】鎖状カーボネート化合物、鎖状又は環状エーテル化合物、鎖状エステル化合物等は、電解液の粘度を低くすることができる。そのため、電解質イオンの移動性を高くすることができる等、出力密度等の電池特性を優れたものにすることができる。また、低粘度であるため、低温での電解液の性能を高くすることができる。具体的には、鎖状カーボネート化合物としては、ジメチルカーボネート(DMC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチル-n-ブチルカーボネート、メチル-t-ブチルカーボネート、ジ-i-プロピルカーボネート、t-ブチル-i-プロピルカーボネート等が挙げられ、鎖状又は環状エーテル化合物としては、ジメトキシエタン(DM



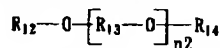
(式中、Rは炭素数1~4のアルキル基を示し、nは0、1又は2を示す)

【0047】また、下記一般式(3)で表される鎖状カーボネート化合物に分類されるアルキレンビスカーボネート化合物は、電解液の揮発性を低くすることができ、また、高温での保存特性に優れるため、高温での電池特※



(式中、R<sub>9</sub>、R<sub>11</sub>は各々独立に炭素原子数1~4のアルキル基を、R<sub>10</sub>炭素原子数1~5の直鎖又は分岐のアルキレン基を表す)

【0049】上記一般式(3)において、R<sub>9</sub>及びR<sub>11</sub>で表されるアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル等が挙げられ、R<sub>10</sub>で表されるアルキレン基としては、エチレン、プロピレン、ジメチルプロピレン等が挙げられる。上記アルキレンビスカーボネート化合物としては、具体的には、1,2-ビス(メトキシカルボニルオキシ)エタン、1,2-ビス(エトキシカルボニルオキシ)エタン、1,2-ビス(エトキシカルボニルオキシ)プロパン等が挙げられる。



(式中、R<sub>12</sub>、R<sub>14</sub>は炭素原子数1~8のアルキル基又はハロゲン原子で置換されたアルキル基を、R<sub>13</sub>は炭素原子数1~4の分岐又は直鎖のアルキレン基またはハロゲン原子で置換されたアルキレン基を、n2は1≤n2≤4の数を表し、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>のいずれか1つはハロゲン原子で置換されている基を表す)

【0052】上記一般式(4)において、R<sub>12</sub>及びR<sub>14</sub>で表されるアルキル基としては、メチル、トリフルオロ

※トラヒドロフラン、ジオキサラン、ジオキサン等が挙げられる。

【0045】さらに上記鎖状エステル化合物としては、下記一般式(2)で表されるカルボン酸エステル化合物が挙げられ、下記一般式(2)における炭素数1~4のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチルが挙げられ、具体的には蟻酸メチル、蟻酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸第二ブチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等が挙げられる。これらのカルボン酸エステル化合物は凝固点が低く、環状又は鎖状のカーボネート化合物にさらに添加することにより、低温においても電池特性を向上させることができる。カルボン酸エステル化合物の添加量は非水溶媒100体積中に1~50体積%用いることが好ましい。その他、アセトニトリル、プロピオニトリル、ニトロメタンやこれらの誘導体を用いることもできる。

【0046】

【化30】

※性を高いものにすることができる。

【0048】

【化31】

★【0050】鎖状エーテル化合物に分類される下記一般式(4)で表されるグリコールジエーテル化合物は、末端基がフッ素原子で置換されているために電極界面において、界面活性剤のような作用を発揮して、非水電解液の電極への親和性を高めることができ、初期の電池内部抵抗の低減やリチウムイオンの移動性を高めることができる。

【0051】

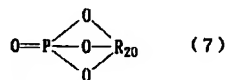
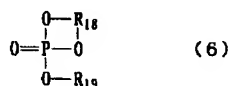
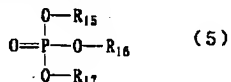
★【化32】

(4)

メチル、エチル、トリフルオロエチル、プロピル、ペンタフルオロプロピル、イソプロピル、ブチル、ペンチ

ル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル等が挙げられ、 $R_{15}$ で表されるアルキレン基としては、エチレン、プロピレン、ジフルオロプロピレン、ブチレン等が挙げられる。上記グリコールジエーテル化合物としては、具体的には、エチレングリコールビス(トリフルオロエチル)エーテル、i-プロピレングリコール(トリフルオロエチル)エーテル、エチレングリコールビス(トリフルオロメチル)エーテル、ジエチレングリコールビス(トリフルオロエチル)エーテル等が挙げられる。

\*



(式中、 $R_{15}$ 、 $R_{16}$ 、 $R_{17}$ 及び $R_{19}$ は炭素原子数1~8のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、エーテル結合を有するアルキル基又はハロゲンで置換されたアルキル基を、 $R_{18}$ は炭素原子数1~4のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、エーテル結合を有するアルキレン基又はハロゲンで置換されたアルキレン基を、 $R_{20}$ は炭素原子数3~18の3価のアルコール残基を表す)

【0056】上記一般式(5)及び(6)における $R_{15}$ 、 $R_{16}$ 、 $R_{17}$ 及び $R_{19}$ で表されるアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル及びヘキシル等が挙げられ、フッ素置換アルキル基としては、例えば、2-フルオロエチル、2, 2, 2-トリフルオロエチル等が挙げられる。

【0057】上記一般式(6)における $R_{18}$ で表されるアルキレン基としては、例えば、エチレン、プロピレン、トリメチレン、2, 2-ジメチルトリメチレン等が挙げられ、アルケニレン基としては、ビニレン、ブテニレン等が挙げられ、アルキニレン基としては、エチニレン、プロピニレン、2-ブチニレン、1, 1, 4, 4-テトラメチル-2-ブチニレン、1, 4-ジメチル-1, 4-ジエチル-2-ブチニレン、1, 4-ジメチル-1, 4-ジイソブチル-2-ブチニレン等が挙げられる。

【0058】上記一般式(7)における $R_{20}$ で表される炭素原子数3~18の3価のアルコール残基を与える3価のアルコールとしては、例えば、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 2, 4-トリヒドロキシブタン等が挙げられる。

【0059】上記一般式(5)~(7)で表されるリン酸エステル化合物としては、より具体的には、以下の化合物No. 27~35が挙げられる。但し、本発明に用

\*【0053】また、本発明の非水電解液には、難燃性を付与するために、難燃剤としてハロゲン系、リン系その他の難燃剤を適宜添加することができる。

【0054】上記リン系難燃剤としては、下記一般式(5)、(6)又は(7)で表されるリン酸エステル化合物の1種以上を添加することが好ましい。

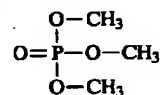
【0055】

【化33】

いられるリン酸エステル化合物は、以下の化合物により何ら制限されるものではない。

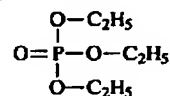
【0060】

【化34】化合物No. 27



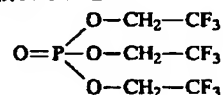
【0061】

【化35】化合物No. 28



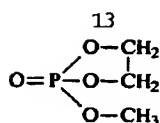
【0062】

【化36】化合物No. 29



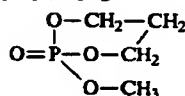
【0063】

【化37】化合物No. 30



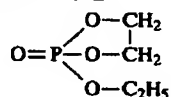
【0064】

【化38】化合物No. 31



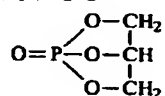
【0065】

【化39】化合物No. 32



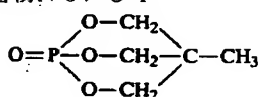
【0066】

【化40】化合物No. 33



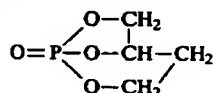
【0067】

【化41】化合物No. 34



【0068】

【化42】化合物No. 35



【0069】上記一般式(5)～(7)で表されるリン酸エステル化合物の使用量は、電解液を構成する有機溶媒に対して5～100質量%が好ましく、10～50質量%が特に好ましい。5質量%未満では十分な難燃化効果が得られない。

【0070】また、上記一般式(5)～(7)で表されるリン酸エステル化合物の合成方法は、特に限定されるものではないが、例えば、オキシ塩化リンと対応するアルコールの反応により容易に合成できる。

【0071】また、本発明で用いられる電解質塩としては、従来公知の電解質塩が用いられ、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiSiF}_6$ 、 $\text{LiAlF}_4$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiAlF}_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{NaClO}_4$ 、 $\text{N}$

14

$\text{aBF}_4$ 、 $\text{NaI}$ 等が挙げられ、中でも、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 等の無機塩、並びに、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{Li}$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{Li}$ 等の有機塩からなる群より選ばれる一種又は二種以上の塩の組合せが電気特性に優れるので好ましい。

【0072】上記電解質塩は、電解液中の濃度が、0.1～3.0モル/リットル、特に0.5～2.0モル/リットルとなるように上記非水溶媒(有機溶媒)に溶解することが好ましい。電解液の濃度が0.1モル/リットルより小さいと十分な電流密度を得られないことがあり、3.0モル/リットルより大きいと電解液の安定性を損なう恐れがある。

【0073】本発明の非水電解液は、一次又は二次電池、特に後述する非水電解液二次電池を構成する非水電解液として好適に使用できる。

【0074】本発明の非水電解液二次電池の電極材料としては、正極及び負極があり、正極としては、正極活物質と結着剤と導電材とをスラリー化したものを集電体に塗布し、乾燥してシート状にしたものが使用される。正極活物質としては、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{TiS}_3$ 、 $\text{MoS}_3$ 、 $\text{FeS}_2$ 、 $\text{Li}_{(1-x)}\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{(1-x)}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_{(1-x)}\text{NiO}_2$ 、 $\text{LiV}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 等が挙げられる。なお、該正極活物質の例示におけるXは0～1の数を示す。これら正極活物質のうち、リチウムと遷移金属の複合酸化物が好ましく、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiV}_2\text{O}_5$ 等が好ましい。負極及び正極活物質の結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、EPDM、SBR、NBR、フッ素ゴム等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0075】負極としては、通常、負極活物質と結着剤とを溶媒でスラリー化したものを集電体に塗布し、乾燥してシート状にしたものが使用される。負極活物質としては、リチウム、リチウム合金、スズ化合物等の無機化合物、炭素質材料、導電性ポリマー等が挙げられる。特に、安全性の高いリチウムイオンを吸蔵、放出できる炭素質材料が好ましい。この炭素質材料は、特に限定されないが、黒鉛及び石油系コークス、石炭系コークス、石油系ピッチの炭化物、石炭系ピッチの炭化物、フェノール樹脂、結晶セルロース等樹脂の炭化物等及びこれらの一部炭化した炭素材、ファーネスブラック、アセチレンブラック、ピッチ系炭素繊維、PAN系炭素繊維等が挙げられる。

【0076】正極の導電材としては、黒鉛の微粒子、アセチレンブラック等のカーボンブラック、ニードルコークス等の無定形炭素の微粒子等が使用されるが、これらに限定されない。スラリー化する溶媒としては、通常は結着剤を溶解する有機溶剤が使用される。例えば、N-



メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、アクリル酸メチル、ジエチルトリアミン、N-N-ジメチルアミノプロピルアミン、エチレンオキシド、テトラヒドロフラン等を挙げることができるが、これに限定されない。また、水に分散剤、増粘剤等を加えてSBR等のラテックスで活物質をスラリー化する場合もある。

【0077】負極の集電体には、通常、銅、ニッケル、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等が使用され、正極集電体には、通常、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等が使用される。

【0078】本発明の非水電解液二次電池では、正極と負極の間にセパレータを用いるが、通常用いられる高分子の微多孔フィルムを特に限定なく使用できる。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリアクリルアミド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキシド等のポリエーテル類、カルボキシメチルセルロースやヒドロキシプロピルセルロース等の種々のセルロース類、ポリ(メタ)アクリル酸及びその種々のエステル類等を主体とする高分子化合物やその誘導体、これらの共重合体や混合物からなるフィルム等が挙げられる。また、このようなフィルムを単独で用いてもよいし、これらのフィルムを重ね合わせた複層フィルムでもよい。さらにこれらのフィルムには種々の添加剤を用いてもよく、その種類や含有量は特に制限されない。これらの微多孔フィルムの中で、本発明の非水電解液二次電池にはポリエチレンやポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリスルホンが好ましく用いられる。

【0079】これらのセパレータフィルムは、電解液がしみ込んでイオンが透過し易いように、微多孔化がなされている。この微多孔化の方法としては、高分子化合物と溶剤の溶液をマイクロ相分離させながら製膜し、溶剤を抽出除去して多孔化する「相分離法」と、溶融した高分子化合物を高ドラフトで押し出し製膜した後に熱処理し、結晶を一方向に配列させ、さらに延伸によって結晶間に空隙を形成して多孔化を図る「延伸法」等が挙げられ、用いられる高分子フィルムによって適宜選択される。特に、本発明に好ましく用いられるポリエチレンやポリフッ化ビニリデンに対しては、相分離法が好ましく用いられる。

【0080】本発明の非水電解液二次電池に用いられる電極材料、電解液及びセパレータには、より安全性を向上する目的で、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤、ヒンダードアミン系光安定剤を添加してもよい。

【0081】上記フェノール系酸化防止剤としては、例

えば、1, 6-ヘキサメチレンビス〔(3-第三ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アミド〕、4, 4'-チオビス(6-第三ブチル-m-クレゾール)、4, 4'-ブチリデンビス(6-第三ブチル-m-クレゾール)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第三ブチルフェニル)ブタン、1, 3, 5-トリス(2, 6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-第三ブチルベンジル)イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2, 4, 6-トリメチルベンゼン、テトラキス〔(3-第三ブチル-5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸メチル〕メタン、チオジエチレングリコールビス〔(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、1, 6-ヘキサメチレンビス〔(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、ビス〔(3, 3-ビス(4-ヒドロキシ-3-第三ブチルフェニル)ブチリックアシッド)グリコールエステル、ビス〔(2-第三ブチル-4-メチル-6-(2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-メチルベンジル)フェニル)テレフタレート、1, 3, 5-トリス〔(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル〕イソシアヌレート、3, 9-ビス〔1, 1-ジメチル-2-{(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}エチル〕-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5, 5〕ウンデカン、トリエチレングリコールビス〔(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート〕等が挙げられ、電極材料100重量部に対して、0.01~10重量部、より好ましくは、0.05~5重量部が用いられる。

【0082】上記リン系酸化防止剤としては、例えば、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス〔2-第三ブチル-4-(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニルチオ)-5-メチルフェニル〕ホスファイト、トリデシルホスファイト、オクチルジフェニルホスファイト、ジ(デシル)モノフェニルホスファイト、ジ(トリデシル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジ(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4-ジ第三ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジ第三ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4, 6-トリ第三ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4-ジクミルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ(トリデシル)イソプロピリデンジフェノールジホスファイト、テトラ(トリデシル)-4, 4'-n-ブチリデンビス(2-第三ブチル-5-メチルフェノール)ジホスファイト、ヘキサ(トリデシ

10

20

30

40

50

17

ル) - 1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第三ブチルフェニル)ブタントリホスファイト、テトラキス(2, 4-ジ第三ブチルフェニル)ピフェニレンジホスホナイト、9, 10-ジハイドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイド、2, 2'-メチレンビス(4, 6-第三ブチルフェニル)-2-エチルヘキシルホスファイト、2, 2'-メチレンビス(4, 6-第三ブチルフェニル)-オクタデシルホスファイト、2, 2'-エチリデンビス(4, 6-ジ第三ブチルフェニル)フルオロホスファイト、トリス(2-[(2, 4, 8, 10-テトラキス第三ブチルジベンゾ[d, f][1, 3, 2]ジオキサホスフェン-6-イル)オキシ]エチル)アミン、2-エチル-2-ブチルプロピレングリコールと2, 4, 6-トリ第三ブチルフェノールのホスファイト等が挙げられる。

【0083】上記チオエーテル系酸化防止剤としては、例えば、チオジプロピオン酸ジラウリル、チオジプロピオン酸ジミリスチル、チオジプロピオン酸ジステアリル等のジアルキルチオジプロピオネート類及びベンタエリスリトールテトラ(β-アルキルメルカプトプロピオン酸エステル類が挙げられる。

【0084】上記ヒンダードアミン系光安定剤としては、例えば、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビベリジルスチアレート、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビベリジルスチアレート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビベリジルベンゾエート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビベリジル)セバケート、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビベリジル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビベリジル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビベリジル)・ジ(トリデシル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビベリジル)・ジ(トリデシル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1, 2, 2, 4, 4-ペンタメチル-4-ビベリジル)-2-ブチル-2-(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)マロネート、1-(2-ヒドロキシエチル)-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビベリジノール/コハク酸ジエチル重縮合物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビベリジルアミノ)ヘキサノ-2, 4-ジクロロ-6-モルホリノ-s-トリアジン重縮合物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビベリジルアミノ)ヘキサノ-2, 4-ジクロロ-6-第三オクチルアミノ-s-トリアジン重縮合物、1, 5, 8, 12-テトラキス[2, 4-ビス(N-ブチル-N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビベリジル)アミノ)-s

18

-トリアジン-6-イル]-1, 5, 8, 12-テトラアザドデカン、1, 5, 8, 12-テトラキス[2, 4-ビス(N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビベリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イル]-1, 5, 8-12-テトラアザドデカン、1, 6, 11-トリス[2, 4-ビス(N-ブチル-N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビベリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イル]アミノウンデカン、1, 6, 11-トリス[2, 4-ビス(N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビベリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イル]アミノウンデカン等のヒンダードアミン化合物が挙げられる。

【0085】上記構成からなる本発明の非水電解液二次電池は、その形状には特に制限を受けず、コイン型、円筒型、角型等、種々の形状の電池として使用できる。図1に、本発明の非水電解液二次電池のコイン型電池の一例を、図2及び図3に、本発明の非水電解液二次電池の円筒型電池の一例をそれぞれ示す。

【0086】図1に示すコイン型の非水電解液二次電池10において、1はリチウムイオンを放出できる正極、1aは正極集電体、2は正極1から放出されたリチウムイオンを吸蔵、放出できる炭素室材料よりなる負極、2aは負極集電体、3は本発明の非水電解液、4はステンレス製の正極ケース、5はステンレス製の負極ケース、6はポリプロピレン製のガスケット、7はポリエチレン製のセパレータである。

【0087】また、図2及び図3に示す円筒型の非水電解液二次電池10'において、11は負極、12は負極集合体、13は正極、14は正極集電体、15は本発明の非水電解液、16はセパレータ、17は正極端子、18は負極端子、19は負極板、20は負極リード、21は正極板、22は正極リード、23はケース、24は絶縁板、25はガスケット、26は安全弁、27はPTC素子である。

【0088】本発明の作用機構については明確ではないが、初期サイクルにおいて、本発明で用いられる上記ケイ素化合物は、電極界面において重合反応することにより、被膜を形成すると考えられる。このために、ケイ素化合物を無添加の場合に比べて被膜が安定なために、サイクルに伴う電極と電解液の副反応が抑制でき、サイクルによる内部抵抗の増加を抑制することができると考えられる。また、この被膜の抵抗が低温時において小さいため、高い放電容量を維持できると考えられる。

【0089】

【実施例】以下に、実施例により本発明を詳細に説明する。但し、以下の実施例により本発明は何ら制限されるものではない。

【0090】〔正極の作製〕正極活物質としてLiNiO<sub>2</sub>、85重量部、導電剤としてアセチレンブラック10

重量部、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（PVD F）5重量部を混合して、正極材料とした。この正極材料をN-メチル-2-ピロリドン（NMP）に分散させてスラリー状とした。このスラリーをアルミニウム製の正極集電体の両面に塗布し、乾燥後、プレス成型して、正極板とした。その後、この正極板を、所定の大きさにカットし、電流取り出し用のリードタブ溶接部となる部分の電極合剤を掻き取ることでシート状正極を作製した。

【0091】〔負極の作製〕炭素材料粉末92.5重量部10にPVDF7.5重量部を混合して、負極材料とした。この負極材料をNMPに分散させてスラリー状とした。このスラリーを正極と同様に銅製の負極集電体の両面に塗布し、乾燥後、プレス成型して、負極板とした。その後、この負極板を、所定の大きさにカットし、電流取り出し用のリードタブ溶接部となる部分の電極合剤を掻き取ることでシート状負極を作製した。

【0092】〔非水電解液の調製〕すなわち、後記の実施例1-1～1-31及び比較例1-1～1-3に記載のとおり非水電解液を調製した。有機溶媒を下記に示す体積%で混合し、さらに、LiPF<sub>6</sub>を1モル/リットルの濃度で溶解し、試験化合物（表1記載）を表1に記載の配合量（体積%）で添加して非水電解液とした。

【0093】〔電池の作製〕以上のようにして得られたシート状正極及びシート状負極を、厚さ25μmの微孔ポリエチレン製フィルムを介した状態で巻回させて、巻回型電極体を形成した。得られた巻回型電極体をケースの内部に挿入し、ケース内に保持した。このとき、シート状正極及びシート状負極それぞれのリードタブ溶接部に一端が溶接された集電リードは、該ケースの正極端子あるいは負極端子に接合した。その後、上記非水電解液を、該巻回型電極体が保持されたケース内に注入し、ケースを密閉して、封止した。以上の手順により、φ18mm、軸方向の長さ65mmの円筒型の非水電解液二次電池（円筒型リチウム二次電池）を作製した。

【0094】上記円筒型リチウム二次電池の各種特性を、下記測定方法により測定した。それらの結果を下記表1に示す。

【0095】＜初期放電容量＞まず、充電電流0.25mA/cm<sup>2</sup>で4.1Vまで定電流定電圧充電し、放電電流0.33mA/cm<sup>2</sup>で3.0Vまで定電流放電を行った。次に充電電流1.1mA/cm<sup>2</sup>で4.1Vまで定電流定電圧充電、放電電流1.1mA/cm<sup>2</sup>で3.0Vまで定電流放電を4回行った後、充電電流1.1mA/cm<sup>2</sup>で4.1Vまで定電流定電圧充電、放電電流0.33mA/cm<sup>2</sup>で3.0Vまで定電流放電

し、この時の放電容量を電池初期容量とした。尚、測定は20℃の雰囲気で行った。

【0096】＜高温サイクル特性試験＞上記円筒型リチウム二次電池を、雰囲気温度60℃の恒温槽内に入れ、充電電流2.2mA/cm<sup>2</sup>で4.1Vまで定電流充電し、放電電流2.2mA/cm<sup>2</sup>で3Vまで定電流放電を行うサイクルを500回繰り返して行った。その後、雰囲気温度を20℃に戻して、充電電流1.1mA/cm<sup>2</sup>で4.1Vまで定電流定電圧充電、放電電流0.33mA/cm<sup>2</sup>で3.0Vまで定電流放電し、このときの放電容量と電池初期容量との比を放電容量維持率とした。

【0097】＜内部抵抗増加率の測定＞電池の内部抵抗の測定は、まず、20℃あるいは-30℃で充電電流が1.1mA/cm<sup>2</sup>で3.75Vまで定電流定電圧充電し、交流インピーダンス測定装置（株）東陽テクニカ製：周波数応答アナライザsolartron1260、ポテンショ/ガルバノスタットsolartron1287）を用いて、周波数100kHz～0.02Hzまで走査し、縦軸に虚数部、横軸に実数部を示すコール-コールプロットを作成した。続いて、このコール-コールプロットにおいて、円弧部分を円でフィッティングして、この円の実数部分と交差する二点のうち、大きい方の値を抵抗値とし、電池の内部抵抗とした。内部抵抗増加率は、この内部抵抗の測定をサイクル試験の前後で行い、下記式で定義した。

（内部抵抗増加率）＝（サイクル試験後の抵抗値）／（サイクル試験前の抵抗値）

【0098】＜低温特性評価試験＞20℃に対する-30℃での放電容量比、内部抵抗比を測定した。

放電容量比＝（-30℃での放電容量）／（20℃での放電容量）

内部抵抗比＝（-30℃での内部抵抗）／（20℃での内部抵抗）

【0099】〔実施例1-1～1-31及び比較例1-1～1-3〕エチレンカーボネート30体積%及びジエチルカーボネート70体積%からなる混合溶媒に、LiPF<sub>6</sub>を1モル/リットルの濃度で溶解し、さらに試験化合物（表1参照）を加えて電解液とした。尚、比較例1は試験化合物を添加せず、また比較例1-2及び比較例1-3は、試験化合物として下記比較化合物No. 36及び37をそれぞれ用いた。この結果、比較例1-1における電池初期容量を100とした場合、他の実施例及び比較例の電池初期容量も同等以上の値を示した。

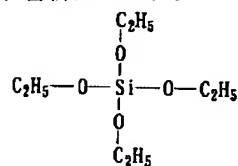
【0100】

【表1】

	試料化合物 No.	配合量 体積%	放電容量維持率 (%) 500 サイクル後	内部抵抗増 加率 (%) 500 サイクル後	低温特性評価	
					放電容量 比 (%)	内部抵抗比
実施例1-1	No. 1	0.1	88.0	135	78	12.6
実施例1-2	No. 1	0.3	88.5	133	80	11.7
実施例1-3	No. 1	0.5	89.7	130	81	11.5
実施例1-4	No. 1	1.0	89.5	130	80	11.6
実施例1-5	No. 1	1.5	89.3	131	76	12.4
実施例1-6	No. 1	2.0	89.1	131	75	13.5
実施例1-7	No. 2	0.5	86.7	138	78	13.1
実施例1-8	No. 3	0.5	87.2	136	77	13.2
実施例1-9	No. 4	0.5	88.6	133	80	11.7
実施例1-10	No. 5	0.5	84.2	142	75	15.1
実施例1-11	No. 6	0.5	87.5	134	74	15.2
実施例1-12	No. 7	0.5	88.0	135	78	13.0
実施例1-13	No. 8	0.5	87.7	140	75	15.0
実施例1-14	No. 9	0.5	88.5	133	76	14.9
実施例1-15	No. 10	0.5	85.5	140	75	14.8
実施例1-16	No. 11	0.5	85.2	140	74	14.6
実施例1-17	No. 12	0.5	87.4	137	74	14.7
実施例1-18	No. 13	0.5	87.6	139	78	13.0
実施例1-19	No. 14	0.5	87.5	134	78	13.1
実施例1-20	No. 15	0.5	84.2	142	75	14.8
実施例1-21	No. 16	0.5	85.2	140	76	14.9
実施例1-22	No. 17	0.5	86.7	138	75	14.8
実施例1-23	No. 18	0.5	87.2	136	74	14.6
実施例1-24	No. 19	0.5	87.7	140	74	14.5
実施例1-25	No. 20	0.5	87.6	139	75	14.8
実施例1-26	No. 21	0.5	87.5	134	75	14.5
実施例1-27	No. 22	0.5	87.4	135	76	14.9
実施例1-28	No. 23	0.5	86.7	138	74	14.8
実施例1-29	No. 24	0.5	88.5	133	77	13.1
実施例1-30	No. 25	0.5	88.0	135	76	13.2
実施例1-31	No. 26	0.5	84.7	141	75	15.0
比較例1-1	なし	—	78.5	151	58	18.1
比較例1-2	No. 36	0.5	78.4	150	59	18.0
比較例1-3	No. 37	0.5	78.3	151	58	18.0

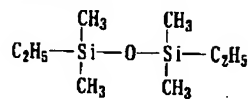
【0101】

【化43】比較化合物No. 36



【0102】

【化44】比較化合物No. 37



【0103】〔実施例2-1～2-10及び比較例2-1～2-2〕エチレンカーボネート30体積%、ジエチルカーボネート60体積%及びトリエチルホスフェート10体積%からなる混合溶媒に、LiPF<sub>6</sub>を1モル/リットルの濃度で溶解し、さらに試験化合物（表2参照）を0.5体積%加えて非水電解液とした。

【0104】そして、上記高温サイクル特性試験及び上

記内部抵抗増加率の測定と同様の測定方法で、500サイクル後の放電容量維持率(%)及び500サイクル後の内部抵抗増加率(%)をそれぞれ測定した。また、下記に示す方法で難燃性試験も行った。それらの結果を下記表2に示す。

【0105】＜難燃性試験＞実施例2-1～2-10及び比較例2-1～2-2に記載の非水電解液に、幅15mm、長さ320mmに裁断した厚さ0.04mmのセパレータ用マニラ紙を浸漬し、その後、このセパレータ用マニラ紙を3分間垂直に吊り下げて余分な非水電解液を除いた。この非水電解液を含浸させたセパレータ用マニラ紙を、25mm間隔で支持針を有するサンプル台の支持針に刺して水平に固定した。このサンプル台を250mm×250mm×500mmの金属製の箱に入れ、セパレータ用マニラ紙の一端にライターで着火し、セパレータ用マニラ紙の燃えた長さ（燃焼長）を測定した。燃焼長が10mm未満の場合を自己消火性があるものとして○、燃焼長が10mm以上の場合を自己消火性がないものとして×とそれぞれ評価した。

【0106】

【表2】

	試料化合物 No.	配合量	放電容量維持率 (%) 500 サイクル後	内部抵抗増 加率 (%) 500 サイクル後	離 燃 性 試験
実施例 2-1	No. 1	0.5	83.5	139	○
実施例 2-2	No. 2	0.5	81.7	149	○
実施例 2-3	No. 3	0.5	82.5	147	○
実施例 2-4	No. 7	0.5	82.7	148	○
実施例 2-5	No. 9	0.5	81.7	149	○
実施例 2-6	No. 12	0.5	82.1	148	○
実施例 2-7	No. 13	0.5	83.4	142	○
実施例 2-8	No. 14	0.5	82.1	147	○
実施例 2-9	No. 21	0.5	80.9	150	○
実施例 2-10	No. 25	0.5	81.8	149	○
比較例 2-1	なし	—	77.5	164	○
比較例 2-2	No. 37	0.5	77.4	165	○

【0107】〔実施例 3-1 及び 3-5〕下記表 3 に示す組成の混合溶媒に、LiPF<sub>6</sub> を 1 モル／リットルの濃度で溶解し、さらに試験化合物 No. 1 (表 3 参照) を 1.0 体積% 加えて非水電解液とした。そして、上記\*

\* 低温特性評価試験と同様の測定方法で、放電容量比 (%) を測定した。その結果を下記表 3 に示す。

【0108】  
【表 3】

	電解液				低温特性評価
	エチレンカーボネート (体積%)	ジイソプロピルカーボネート (体積%)	酢酸エステル化合物 (体積%)	試料化合物	初期放電容量比 (%)
実施例 3-1	30	60	酢酸プロピル 10	化合物 No. 1	81
実施例 3-2	30	50	酢酸プロピル 20	化合物 No. 1	83
実施例 3-3	30	40	酢酸プロピル 30	化合物 No. 1	84
実施例 3-4	30	50	プロピオン酸メチル 20	化合物 No. 1	83
実施例 3-5	30	50	酢酸第二ブチル 20	化合物 No. 1	82

【0109】上記の表 1 及び表 2 の評価結果から明らかのように、本発明のケイ素化合物を添加した非水電解液を用いた非水電解液二次電池は、サイクルによる放電容量比の減少が小さい。これに対し、ケイ素化合物を未添加の比較例 1-1 及び 2-1 の非水電解液を用いた非水電解液二次電池は、サイクル後の放電容量が大きく低下していることが確認できた。

【0110】また、低温時においても本発明に係るケイ素化合物を添加した場合には、放電容量を向上させるとともに内部抵抗を低減できることが確認できた。

【0111】さらに、上記の表 3 においては、低温電解液の溶媒として低凝固点のエステル化合物を配合することにより、上記実施例 1-4 の試験 (低凝固点のエステル化合物を配合しない電解液) に比べて低温時の放電容量を向上させることが確認できた。

【0112】

【発明の効果】本発明のケイ素化合物を添加した非水電解液を用いることにより、サイクル特性、低温特性に優れた非水電解液二次電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】図 1 は、本発明の非水電解液二次電池のコイン

30 型電池の構造の一例を概略的に示す縦断面図である。

【図 2】図 2 は、本発明の非水電解液二次電池の円筒型電池の基本構成を示す概略図である。

【図 3】図 3 は、本発明の非水電解液二次電池の円筒型電池の内部構造を断面として示す斜視図である。

【符号の説明】

- 1 正極
- 1 a 正極集電体
- 2 負極
- 2 a 負極集電体
- 3 電解液
- 4 正極ケース
- 5 負極ケース
- 6 ガスケット
- 7 セパレータ
- 10 コイン型の非水電解液二次電池
- 10' 円筒型の非水電解液二次電池
- 11 負極
- 12 負極集合体
- 13 正極
- 14 正極集合体

(14)

特開2002-134169

25

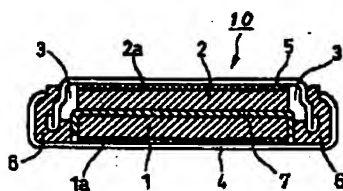
26

- 1.5 電解液
- 1.6 セパレータ
- 1.7 正極端子
- 1.8 負極端子
- 1.9 負極板
- 2.0 負極リード
- 2.1 正極板

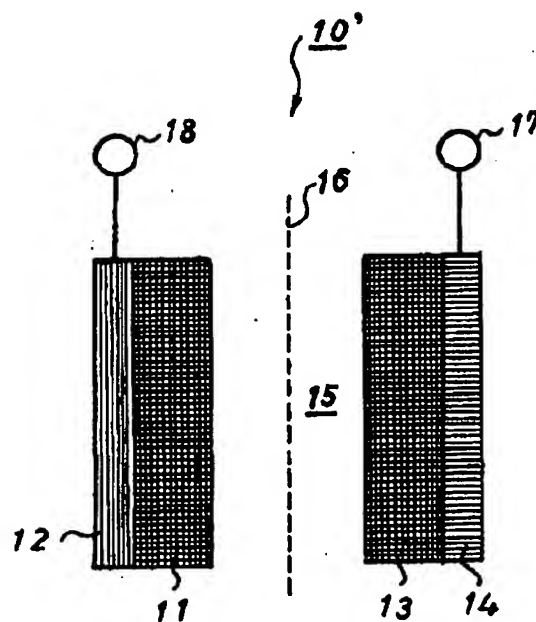
- \* 2.2 正極リード
- 2.3 ケース
- 2.4 絶縁板
- 2.5 ガasket
- 2.6 安全弁
- 2.7 PTC素子

\*

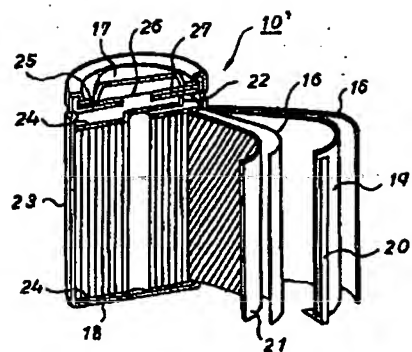
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 久保田 直宏  
東京都荒川区東尾久 7 丁目 2 番 35 号 旭電  
化工業株式会社内

(72)発明者 竹内 康紀  
東京都荒川区東尾久 7 丁目 2 番 35 号 旭電  
化工業株式会社内

F ターム(参考) 5H029 AJ02 AJ05 AK02 AK03 AK05  
AL01 AL06 AL12 AL16 AM02  
AM03 AM04 AM07 BJ02 BJ03  
DJ08 EJ11